

ア リールメラミン類の合成 (第4報)

ア リールメラミン類のガス退色防止能

本 田 格^{*}・大久保重康^{**}

Synthesis of Arylmelamines. IV

The Inhibiting effects of Arylmelamines for Gas-fading.

Itaru HONDA, Sigeyasu OKUBO

Thirty-four kinds of arylmelamines which were obtained by previously reported method were tested as the gas-fading inhibitor. Dyed acetate pieces were treated with these arylmelamines dispersed in water, and were gas-faded by the german method. Monoarylmelamines gave the best inhibiting effects, some diarylmelamines gave the better, but triarylmelamines gave no effects or promoted to gas-fade.

Those mono-*p*-toluyl-, (I), mono-*p*-chlorophenyl-, mono-*p*-biphenyl-, (II), N-methyl-N-phenyl-, N-ethyl-N-phenyl-, and N, N'-bismethyl-N-phenyl-melamines were more effective in comparison with the known arylmelamines tested. In particular, it was seemed that the compounds (I) and (II) were fast to washing.

近年アメリカはもちろん、わが国においても大気中の酸性ガスによる染色物のガス退色が問題となり、このガス退色の防止研究は、いろいろな角度から検討され、すでにその一部は実用化されている。このガス退色防止法の一つとして簡単でありかつかなり有効な方法として、いわゆるガス退色防止剤を使用する方法があり、ガス退色防止剤として有効な化合物がある程度知られている¹⁾²⁾。このうちアリアルメラミン類として、すでにモノ³⁾ およびジフェニルメラミン⁴⁾ が特許として発表されており、他のメラミン誘導体も有望であろう²⁾ といわれているが、現在までにメラミン誘導体について、系統的にそのガス退色防止剤としての効力を研究したものはみあたらない。そこでわれわれは前報⁵⁾⁶⁾⁷⁾において合成した34種のアリアルメラミン類のガス退色防止能の測定を行なった。

1. 実 験 試 料

試験布…アセテートつや消しあや織布, 4×10 cm², 0.88 g

染 料…Celliton Fast Blue B Type 8072 (C. I. Disperse Blue 14) 市販品

分散剤…タモール系, 市販品

ガス退色防止剤…精製合成品を適当な溶媒に溶解し、それを1%分散剤水溶液中に投入し、再沈殿させて微粒子化した。水に可溶性のものおよび溶媒にきわめて難溶なものは単に機械的に粉末化した。

2. 実 験 方 法

2-1 試験布の染色

染料3% (o. w. f.), マルセルセツケン 15% (o. w. f.), 浴比 600:1, 85 °C, 1 hr 染色した。4枚の精練したアセテート布をガラスわくに放射状に張り染色したため染料を3%, 浴比を 600:1

* 福井大学助教授 ** 現在福井大学教務員

とした。この結果、染料1%, 浴比 50:1 の染色と同濃度の被染布が得られた。

2・2 処 理

ガス退色防止剤2% (o. w. f.), 分散剤10% (o. w. f.), 浴比 30:1, 80 °C, 30 min 処理した。処理布は水洗後, 風乾し, 飽和酢酸マグネシウム水溶液を入れたデシケーター中 (20 °C, 65%RH) で室温に 24 hr 以上放置し, コンディショニングした。なお未処理の標準染布も同一条件とするため, 分散剤10% を加えた浴で 80 °C, 30 min 処理した。

2・3 ガ ス 退 色

ガス退色試験はドイツ法⁸⁾ によったが, 退色室の容積を 1/5 とした。その退色装置の概略を図1に示す。

すなわち, 3 l 容のガラス製 Witt 式口過装置を退色室として使用し, コンディショニングを終った処理布および未処理の標準染布を, その長辺が垂直となるようにしてわくにとりつけ, 退色室中の対称的な位置においた。このわくの上に蒸発皿をおき, その中に氷酢酸 3.4 cc を純水 75 cc に溶解したものを入れた。この蒸発皿の上にガスをかくはんするためのファンをとりつけ, その軸をとおして1%亜硝酸ナトリウム水溶液 5 cc を酢酸中に注入できるようにした。亜硝酸ナトリウムを加えると同時にファンを毎分 70-80 回転させ, 発生ガスを均一に室内に充満させた。未処理の標準染布が室温で色差 6-14 (N. B. S. 単位) になるまで退色を行なった。所要時間は室温およびファンの回転速度によって変化した, ほぼ 45-90 min であった。ガス退色した処理布および未処理布, およびガス退色させなかった処理布および未処理布はその後の変色を防止するため, 1%トリエタノールアミン水溶液に 10 min 室温で浸漬し, そのまま風乾し, コンディショニングした。

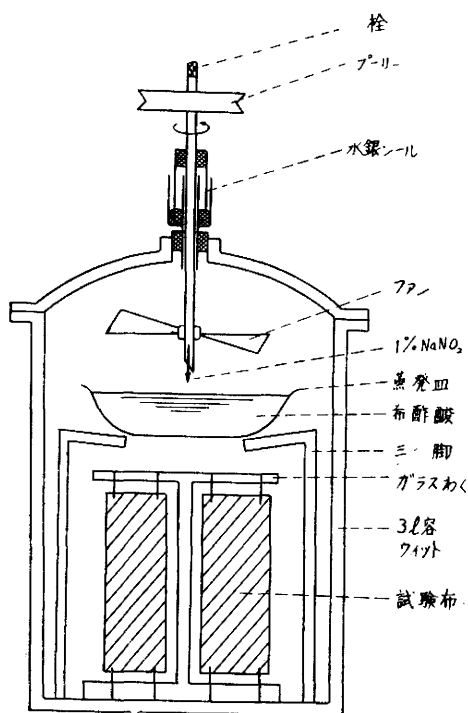


図 1

2・4 測色および評価

日立製分光光電光度計 EPB-R 型を使用し, 10分割選択座標の波長について, 未処理未退色染布 (標準染布) (A), 未処理退色染布 (B) および処理退色染布 (C) の各反射率を求め, それから (A-B), および (A-C) の色差を算出し, 次式によってガス退色防止能を求めた。

$$\text{ガス退色防止能 (\%)} = [1 - \{(A - C) / (A - B)\}] \times 100$$

ドイツ法では標準染布の色の変化がグレースケール (甲) No. 2 (2級), すなわち (A-B) = 6 (N. B. S. 単位) となったときの試験布の変退色をグレースケールで判定し, その番号の数字の等級をつけている。したがってドイツ法堅ロウ度と, ここで定義したガス退色防止能との間には, 5級=100%, 4級=75%, 3級=50%, 2級=0%, 1級=-100% の関係がある。

2・5 吸着量の測定

105 °Cで絶乾した未処理および処理の未退色布を約0.4gとり精秤し, ケルダール法によって両者の窒素含有率を測定し, 次式によってガス退色防止剤の吸着量を求めた。

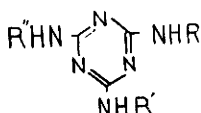
$$\text{吸着量 (mMol/kg fiber)} = [(b - a) / (6 \times 14)] \times 10^4$$

ここで a は未処理布の窒素含有率 (%) であり、繊維、染料および分散剤に起因するものである。b は処理布の窒素含有率 (%) である。

3. 実験結果

10種の置換基を導入したモノ、ジおよびトリアリールメラミン類、合計30種についてガス退色防止能を測定した結果は表1のとおりである。

表 1



R	ガス退色防止能 %		
	モノ体 R'=R''=H	ジ体 R'=R, R''=H	トリ体 R'=R''=R
C ₆ H ₅ -	27*	42*	11
<i>o</i> -CH ₃ ·C ₆ H ₄ -	32	39	22
<i>m</i> -CH ₃ ·C ₆ H ₄ -	24	9	-13
<i>p</i> -CH ₃ ·C ₆ H ₄ -	70	1	-4
<i>p</i> -C ₂ H ₅ O·C ₆ H ₄ -	1	2	-15
<i>p</i> -Cl·C ₆ H ₄ -	47	-2	-12
<i>p</i> -C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₄ -	50	-4	-43
β -C ₁₀ H ₇ -	18	-18	-34
<i>p</i> -CH ₃ CONH·C ₆ H ₄ -	37	42	-42
<i>p</i> -NH ₂ ·C ₆ H ₄ -	緑 変	緑 変	緑 変

* すでに特許に発表されているもの。

以上の表1および表2から、すでに特許に発表されているモノおよびジフェニルメラミンよりも防止能の大きいものを選び、これらについて吸着量を検討し、吸着モル当りの防止能を比較した結果を表3に示す。なお表3には市販のガス退色防止剤による結果も併記した。

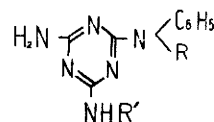
4. 考 察

表1の結果から、一般的にいてモノアリールメラ

ミン類が最も効果が大きく、ついでジアリールメラミン類の一部のものがよく、トリアリールメラミン類は大部分が無効か、または逆に退色を促進させる結果となっていることがわかる。これはモノアリールメラミン類が最も塩基性が強く、亜硝酸ガスを最もよくとらえることを示している。これに反し、トリアリールメラミン類はきわめて塩基性が弱く、ほとんど亜硝酸ガスをとらえないかまたは一度とらえた亜硝酸を染料に与え、逆効果を示すものと考えられる。さらに詳細に検討すれ

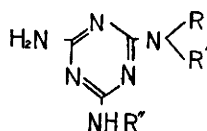
ジアリールシアリール尿素類がガス退色防止剤として、すぐれた効果をもっている⁹⁾ことを参照し、N-アルキル-モノフェニルメラミン類4種について試みた結果を表2に示す。

表 2



R	R'	ガス退色防止能 %
CH ₃ -	H-	53
C ₂ H ₅ -	"	58
HOCH ₂ ·CH ₂ -	"	36
CH ₃ -	CH ₃ -	60

表 3



R	R'	R''	ガス退色防止能 %	吸 着 量 mMol/ /kgfiber	防止能/ /mMol
C ₆ H ₅ -	H-	C ₆ H ₅ -	42	27	1.6
<i>p</i> -CH ₃ ·C ₆ H ₄ -	"	H-	70	37	1.9
<i>p</i> -Cl·C ₆ H ₄ -	"	"	47	46	1.0
<i>p</i> -C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₄ -	"	"	50	40	1.3
C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	"	53	17	3.1
"	C ₂ H ₅ -	"	58	24	2.4
"	CH ₃ -	CH ₃ -	60	24	2.5
Duranol Inhibitor GF (I. C. I.)*			41	—	—

* 化学構造不明

ばモノアリアルメラミン類の効果がジアリアルメラミン類のそれと同じか、またはやや悪いものがあることがわかる。すなわち、Rがフェニル、*o*-トルイル、*p*-エトキシフェニル、および*p*-アセチルアミノフェニル基の場合である。これらの置換基をもつモノアリアルメラミン類は、いずれも水に溶解しやすいものであるが、同じ置換基をもつジアリアルメラミン類は水に不溶性である。水に易溶性の物質は疎水性のセルロースアセテートに吸着されることが困難であり、その吸着量は小さく、したがってガス退色防止能も低下しているものと考えられる。

また実用的な意味から、繊維の重量に対して一定重量の処理剤を使用し、処理を行なっている関係上、モノ、ジおよびトリアリアルメラミン類と順次分子量が増大するにつれてモル当りの使用量は減少している結果となり、防止能の低下がみられるものと考えられる。その上、分子量の増大および分子の空間的な大きさの増加は繊維への処理剤の吸着を著しく妨害しているものとも考えられる。

ついで比較的好結果の得られたモノアリアルメラミン類について、その置換基の防止能におよぼす影響をみるときわめて複雑であり、塩基性の強さのみにはよらないことがわかる。すなわちモノアリアルメラミン類の塩基性の強さは、それと同じ置換基のアリアルアミンの塩基性の強さとほぼ同じ順序であると考えられ、Rが*p*-アミノフェニル、*p*-アセチルアミノフェニル、*p*-エトキシフェニル、*p*-トルイル、*m*-トルイル、フェニル、*o*-トルイル、*p*-ビフェニル、 β -ナフチル、および*p*-クロロフェニル基の順に塩基性は弱くなるものと考えられる。しかしこの塩基性の差はモノアリアルメラミンとジアリアルメラミンとの差ほど著しくなく、これに親水性に起因する吸着量の低下が関係して問題を複雑にしているものと考えられる。

また*p*-アミノフェニルメラミン類は、普通の芳香族第一アミンの性質をもっているから、亜硝酸によってジアゾ化等の化学変化を受け、黄トウ色の物質を形成するため、染料の青色と重なって緑色を示した。しかし染料の退色にのみ関係している 600 $m\mu$ における反射率の変化はほとんどなく染料の退色をかなり防止していることを知ったが、実用的価値は考えられない。

また表2の結果からわかるとおり、N-アルキル化したモノフェニルメラミン類はいずれもモノフェニルメラミンより効果が大きであった。これはアルキル基のI効果および超共役効果によってアミノ基の窒素の電子密度は大きくなり、したがって塩基性が強められ、亜硝酸ガスの吸収はより大きくなるものと考えられる。N- β -ヒドロキシエチル化による防止能の向上は、N-エチル化のそれにくらべてきわめて少ない。これは水酸基によるI効果および前報⁵⁾で述べたトリアジン環との水素結合によって塩基性が弱められているほかに、水酸基による親水性の増加から水に易溶性となり繊維への吸着量が減少しているためであると考えられる。またN-メチル-N'-フェニル、N,N'-ビスメチル-N''-フェニル、N,N',N''-トリスメチル-N-フェニル、およびN,N',N''-ペンタメチル-N-フェニルメラミンはその融点がいずれも 100 °C 付近またはそれ以下であり、熱時処理浴中で分散が悪くなり、布に斑点を与える結果となったので効果の判定は不可能であった。しかし肉眼観察ではかなりの効果がみられたので、分散剤の選択いかんによっては実用性があるかも知れない。

また表3の結果から処理剤は分散染料とほぼ同量繊維に吸着されていることがわかり、またN-アルキル化によって繊維への吸着量は低下することがわかった。モノ-*p*-トルイル、モノ-*p*-クロロフェニル、およびモノ-*p*-ビフェニルメラミンの三者の間で、吸着モル当りの防止能を比較すると、その塩基性の強さと一致している。またN-アルキル化したものは一般に吸着モル当りの防止能は著しく大きくなっており、N-アルキル化の効果が現われている。なお、比較のために市販のガス退色防止剤で処理したものについても、ガス退色防止能を求めた。この場合、防止剤の有効成分の濃度は明らかでないので正確に比較することはできないが、表3にあげたアリアルメラミン類

は市販品よりもすぐれた効果を示していることがわかる。

5. 結 論

実用上すぐれたガス退色防止能を示したものは、モノ-*p*-トルイル、およびモノ-*p*-ビフェニルメラミンであり、これらは水に対する溶解度がきわめて小さく高い水洗堅ロウ度が期待できる。また、モノ-*p*-クロロフェニル、N-メチル-N-フェニル、N-エチル-N-フェニル、および N,N'-ビスメチル-N-フェニルメラミンは前の二つより水に対する溶解度がやや大きく、したがって水洗堅ロウ度の点ではわずかに劣るとは考えられるが、これらも良好なガス退色防止剤であると考えられる。

付記 本研究について終始ご指導を頂いた本学教授大島好文博士および貴重なご教示を頂いた東京工業大学教授鶴岡信三博士に深く感謝いたします。(日本化学会第15年会講演)

文 献

- 1) V. S. Salvin, *Am. Dyestuff Rept.*, **41**, 297 (1952)
- 2) 内木; 繊維誌, **14**, 649 (1958)
- 3) Kodak, *BP* 527,834 (1940)
- 4) Celanese, *BP* 729,789 (1952)
- 5) 本田, 大島; 有合化, **20**, 379 (1962)
- 6) 本田; 有合化, **20**, 460 (1962)
- 7) 本田; 有合化, **20**, 466 (1962)
- 8) 有機合成化学協会, 染料便覧 p. 220 (1959)
- 9) 鶴岡ら; 有合化, **17**, 144 (1959)

(受理年月日 昭和37年1月12日)